



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 537 686 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑴ Anmeldenummer: **92117477.7**

⑸ Int. Cl.⁵: **C08F 10/00, C08F 4/602**

⑵ Anmeldetag: **13.10.92**

⑶ Priorität: **15.10.91 DE 4134088**

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.93 Patentblatt 93/16

⑹ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

⑺ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑻ Erfinder: **Winter, Andreas, Dr.**
Taunusblick 10

W-6246 Glashütten/Ts.(DE)

Erfinder: **Antberg, Martin, Dr.**

Niederhofheimer Strasse 43a

W-6238 Hofheim/Ts(DE)

Erfinder: **Dolle, Volker, Dr.**

Wolfsgartenstrasse 27

W-6140 Bensheim(DE)

Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**

Hainpfad 5

W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)

Erfinder: **Spaleck, Walter, Dr.**

Sulzbacher Strasse 63

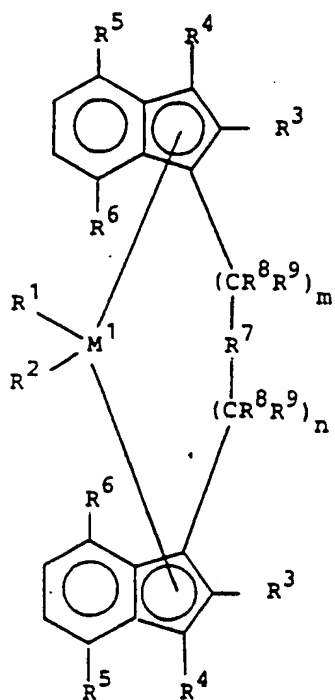
W-6237 Liederbach(DE)

⑽ Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung von Metallocenen mit speziell substituierten Indenyliliganden.

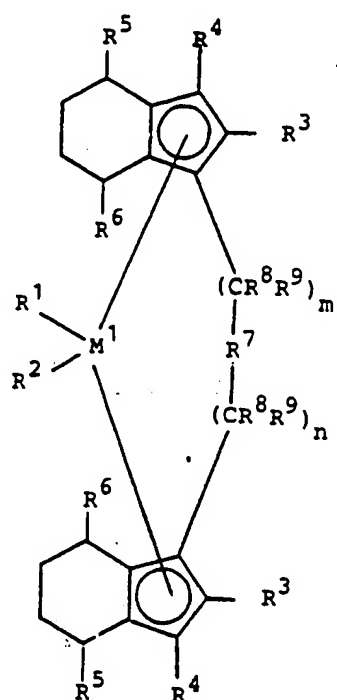
⑾ Ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation besteht aus einem Cokatalysator, vorzugsweise ein Aluminoxan, und einem Metallocen der Formel I oder Ia,

EP 0 537 686 A1

EP 0 537 686 A1



(I)



(Ia)

worin bevorzugt M^1 Zr oder Hf, R^1 und R^2 Alkyl oder Halogen, R^3 und R^4 Wasserstoff oder Alkyl, R^5 und R^6 Alkyl, $-(CR^8R^9)_m-R^7-(CR^8R^9)_n$ eine ein oder mehrgliedrige Kette, bei der R^7 auch ein (subst.) Heteroatom sein kann, und $m+n$ null oder 1 bedeuten.

EP 0 537 686 A1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Olefinpolymeren und -copolymeren unter Verwendung von Metallocenen mit speziell substituierten Indenylliganden.

Die Verwendung von chiralen Metallocenen als Katalysatorkomponente bei der Olefinpolymerisation ist bekannt und führt zu hochisotaktischen Polyolefinen mit hoher Kristallinität und hohen Schmelzpunkten (vgl. Angew. Chem. 97 (1985) 507, DE-P 40 35 886.0).

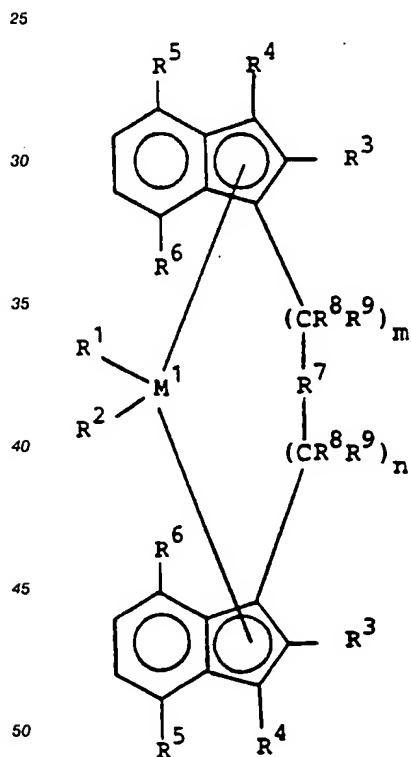
Bei dem Einsatz von nicht chiralen Metallocenen erhält man ataktische Polymere, die wegen ihrer unausgewogenen und ungenügenden Produkteigenschaften technisch nur von begrenzter Bedeutung sind.

Von großem Interesse sind Produkte, die in ihrem Eigenschaftsprofil zwischen diesen beiden Extremen liegen.

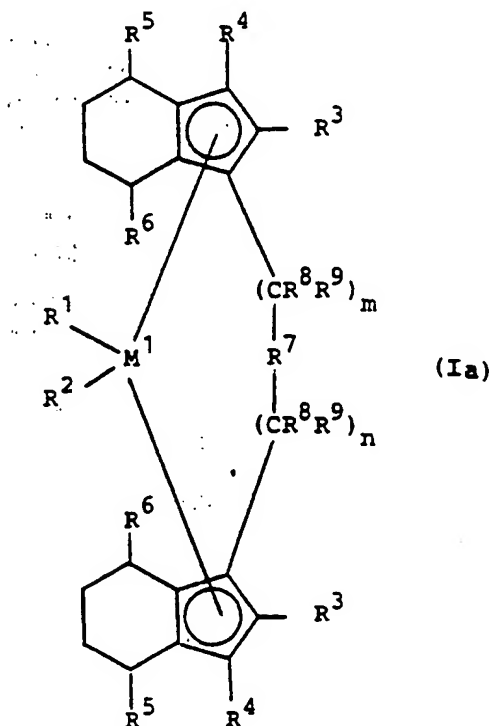
Es bestand somit die Aufgabe, ein geeignetes Verfahren bzw. ein geeignetes Katalysatorsystem zu finden, das die Herstellung von Polymeren mit reduzierter Kristallinität, erhöhter Schlagzähigkeit, erhöhter Transparenz, hoher Fließfähigkeit bei Verarbeitungstemperatur, niedriger Molmasse und reduziertem Schmelzpunkt ermöglicht.

Anwendungsschwerpunkte solcher Polymere sind Weichmacher- und Gleitmittelrezepturen, Schmelzkleberanwendungen, Beschichtungen, Abdichtungen, Isolierungen, Ausgießmassen oder Schalldämmungsmaterialien.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^a-CH=CH-R^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Cokatalysator gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I oder Ia ist



(I)



(Ia)

worin

M^1

R^1 und R^2

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

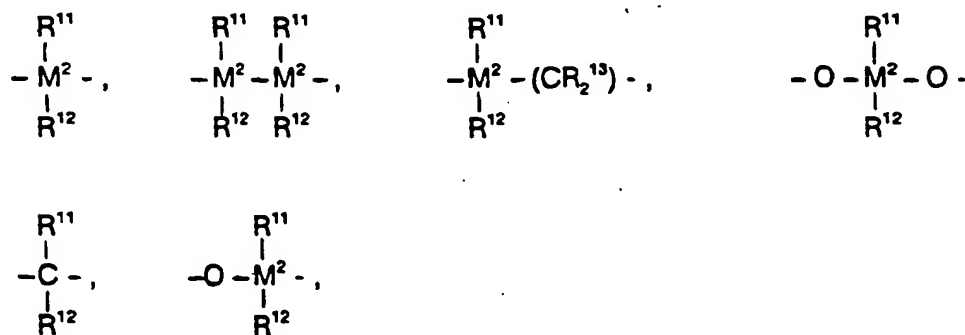
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

EP 0 537 686 A1

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁰, -SR¹⁰, -OSiR₃¹⁰, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest bedeuten, worin R¹⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe ist,

R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und die für R³ und R⁴ genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sind,

R⁷



= BR¹¹, = AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹¹, = CO, = PR¹¹ oder = P(O)R¹¹ ist,

wobei

R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben und

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Cokatalysator und einem Metallocen der Formel I oder Ia.

In Formel I oder Ia ist M¹ ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Zirkon, Hafnium und Titan.

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

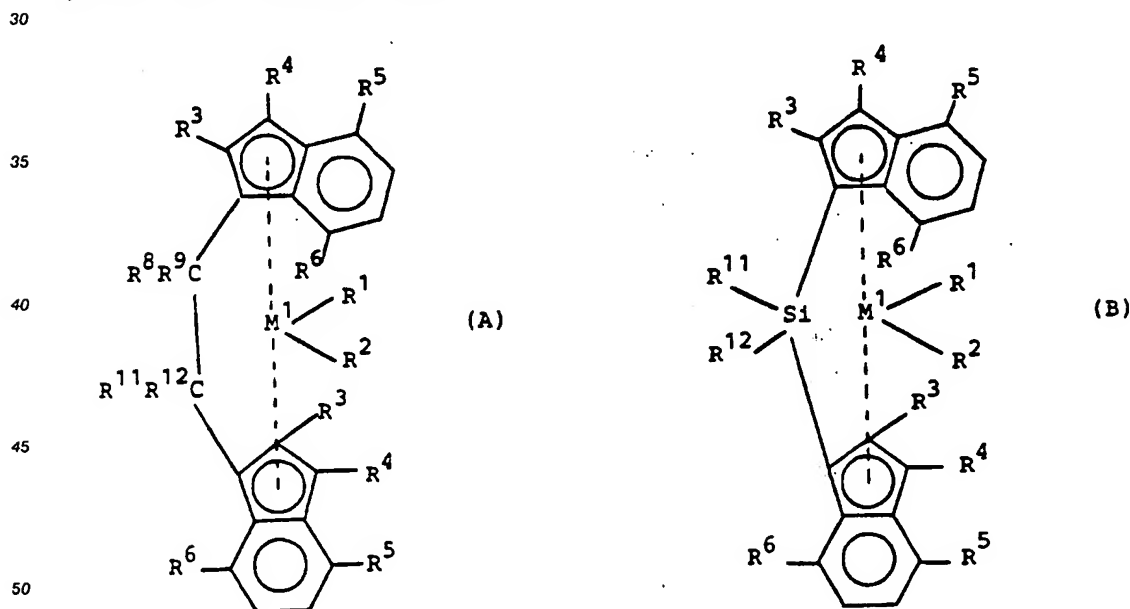
R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁰, -SR¹⁰, -OSiR₃¹⁰, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest, worin R¹⁰ ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R³ und R⁴ Wasserstoff oder Methyl.

R⁵ und R⁶ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für R³ und R⁴ beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R⁵ und R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

R⁷ ist

$$\begin{array}{ccccccc}
 & R^{11} & & R^{11} & & R^{11} & \\
 & | & & | & & | & \\
 -M^2- & & -M^2-M^2- & & -M^2-(CR_2^{13})- & & -O-M^2-O- \\
 & | & & | & & | & \\
 & R^{12} & & R^{12} & & R^{12} & \\
 \\
 & R^{11} & & R^{11} & & & \\
 & | & & | & & & \\
 -C- & & -O-M^2- & & & & \\
 & | & & | & & & \\
 & R^{12} & & R^{12} & & &
 \end{array}$$

Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene die Verbindungen der Formeln A und B sowie deren hydrierte Formen im Sinne der Formel Ia



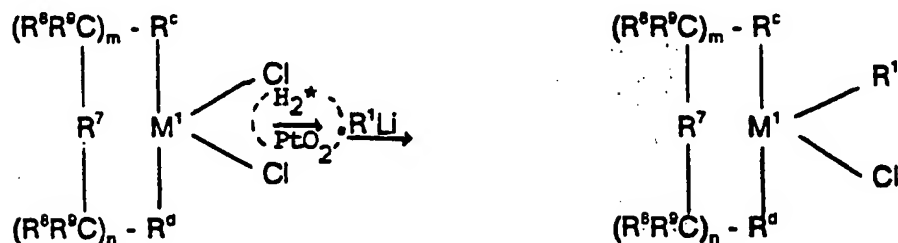
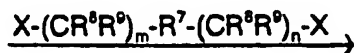
Die chiralen Metallocene werden bevorzugt als Racemat eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres

EP 0 537 686 A1

herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein.

Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

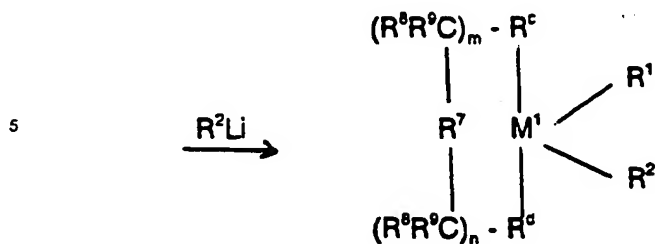
Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



(* zusätzlicher Hydrierschritt für Verbindungen der Formel Ia; vgl.

Ausführungsbeispiel V)

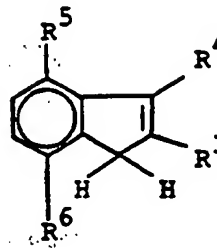
EP 0 537 686 A1



10

15 X = Cl, Br, I, O-Tosyl;

H₂R^c =
H₂R^d



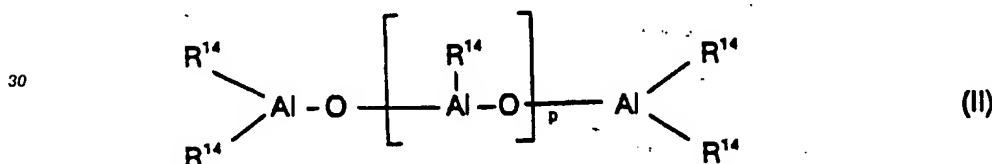
20

Die Herstellungsverfahren sind literaturbekannt; vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67, EP-A 320 762 und die Ausführungsbeispiele.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen H₂R^c bzw. H₂R^d erfolgt gemäß Bull. Soc. Chim. Fr. 6 (1969) 1981 und den Ausführungsbeispielen.

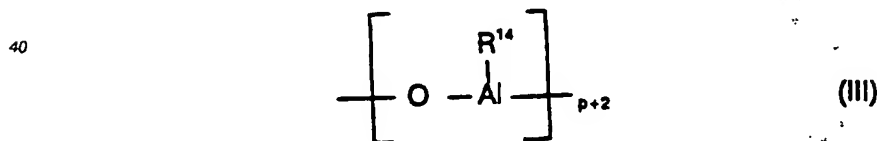
25

Erfindungsgemäß wird als Cokatalysator bevorzugt ein Aluminoxan der Formel (II)



35

für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



45

für den cyclischen Typ verwendet, wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R¹⁴ gleich oder verschieden sein können und eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine C₆-C₁₈-Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R¹⁴ gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R¹⁴ unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R¹⁴) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R¹⁴ werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AlR₃ + AlR'₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasykiewicz,

EP 0 537 686 A1

Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

- 5 Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

- Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter
10 Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

- Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer
15 Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Das Metallocen kann auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

- 20 Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

- Erfindungsgemäß können an Stelle oder neben eines Aluminoxans Verbindungen der Formeln $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$, $\text{R}_x\text{PH}_{4-x}\text{BR}'_4$, $\text{R}_3\text{CBR}'_4$ oder BR'_3 als geeignete Cokatalysatoren verwendet werden. In diesen
25 Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 3, die Reste R sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{18} -Aryl oder 2 Reste R bilden zusammen mit dem sie verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R' sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stehen für C_6 - C_{18} -Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor substituiert sein kann.

- Insbesondere steht R für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl und R' für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly (vgl. EP-A 277 003, EP-A 277 004 und EP-A 426 638).

Bei Verwendung der obengenannten Cokatalysatoren besteht der eigentliche (aktive) Polymerisationskatalysator aus dem Reaktionsprodukt von Metallocen und einer der genannten Verbindungen. Daher wird zunächst dieses Reaktionsprodukt bevorzugt außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels hergestellt.

- 35 Prinzipiell ist als Cokatalysator erfindungsgemäß jede Verbindung geeignet, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und dieses stabilisieren kann ("labile Koordination"). Darüberhinaus soll der Cokatalysator bzw. das aus ihm gebildete Anion keine weiteren Reaktionen mit dem gebildeten Metallocenkation eingehen (vgl. EP-A 427.697).

- Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalystorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, be-
40 beispielsweise AlMe_3 oder AlEt_3 vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

- Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis
45 200°C , vorzugsweise 30 bis 80°C , durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel $\text{R}^a\text{-CH=CH-R}^b$. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und
50 Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler und/oder zur Aktivitätserhöhung wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

- Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis
55 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Die anderen genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zum Metallocen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere

EP 0 537 686 A1

Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler- Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene bevorzugt im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 30 und 80 °C bei hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit dem gewünschten Eigenschaftsspektrum erzeugen.

Darüberhinaus wurde überraschend gefunden, daß mit den Metallocenen I und Ia Olefine wie Propylen oder höhermolekulare Homologe zu Polymeren mit niedriger Molmasse polymerisiert werden können, das Verhalten dieser Metallocene gegenüber Ethylen jedoch völlig andersartig ist - es werden mit excellenter Aktivität sehr hochmolekulare Polyethylene gebildet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in cm³/g

M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol } ermittelt durch
 M_w/M_n = Molmassendispersität } Gelpermeations-
 chromatographie

Schmp. = Schmelzpunkt ermittelt mit DSC (20 °C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit)
 II = Isotaktischer Index (II = mm + 1/2 mr) ermittelt durch ¹³C-NMR-Spektroskopie
 SD = Polymerschüttdichte in g/dm³

Synthese der in den Beispielen verwendeten Metallocene:

I. rac-[Dimethylsilylbis{1-(4,7-dimethyliindenyl)}]zirkondichlorid

1. 4,7-Dimethylinde

23 g (1,0 mol) Natrium wurden in 250 ml abs. Methanol portionsweise gelöst. Anschließend wurde bei 0 °C eine Mischung aus 45,6 g (0,40 mol) 2,5-Hexandion und 39,7 g (0,60 mol) Cyclopentadien in 1 h zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 50 ml Wasser zugesetzt und mit ca. 2 l Diethylether extrahiert. Der nach dem Abziehen des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde an 1,4 kg Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Hexan/Methylenchlorid (10:1) wurden 38 g (65 %) 4,7-Dimethylinde eluiert (gelbliches Öl).

2. Bis{1-(4,7-dimethyliindenyl)}dimethylsilan

7,0 g (48,5 mmol) 4,7-Dimethylinde wurden in 60 ml Diethylether gelöst und unter Ar-Atmosphäre mit 19,4 ml (48,5 mmol) einer 2,5 M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, der durch Zugabe von 4 ml THF wieder in Lösung gebracht wurde. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung langsam zu einer Lösung von 3,1 g (24,3 mmol) Dimethyldichlorsilan in 15 ml Diethylether getropft. Nach 19 h Rühren wurde die Mischung auf Eiswasser gegossen und mehrmals ausgeethert. Die vereinigten Ether-Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abziehen des Lösemittels unter vermindertem Druck zurückbleibende gelbe Öl wurde an 350 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit einem Laufmittelgemisch aus Hexan/Methylenchlorid (20:1) konnten 3,1 g (37 %) des Produktes eluiert werden (weißes Pulver, 2 Isomere, Fp. 67 °C).

EP 0 537 686 A1

3. rac-[Dimethylsilylbis{1-(4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid

Eine Lösung von 1,5 g (4,86 mmol) des Ligandsystems in 15 ml Diethylether wurde bei Raumtemperatur mit 4,0 ml (10 mmol) einer 2,5 M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt und 5 h bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Die gelbe Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Hexan gewaschen um überschüssiges Butyllithium zu entfernen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 40 - 50 ° C wurde das Dilithiosalz bei -78 ° C zu einer Suspension von 1,08 g (4,3 mmol) Zirkontetrachlorid in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Nach dem Aufwärmen über Nacht wurde die orangefarbene Suspension über eine G4-Fritte filtriert. Das orangefarbene Filtrat wurde eingedampft. Man erhielt 1,58 g (72 %) des Komplexes als Mischung der racemischen mit der meso-Form im Verhältnis 5:1. Das reine Racemat konnte durch Umkristallisation aus Methylenchlorid in Form großer oranger Kristalle gewonnen werden. ¹H-NMR des Racemats (CDCl₃): 7,07 (d,2,β-H), 6,75-7,05 (m,4,Arom.-H), 6,17 (d,2,α-H), 2,53 (s,6,CH₃), 2,38 (s,6,CH₃), 1,14 (s,6,Si(CH₃)₂).

II. rac-[1,2-Ethandiylbis{1-(2-methyl-4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid

1. 4,7-Dimethyl-2-indanon

8,2 g (57 mmol) 4,7-Dimethylinden (Herstellung siehe Beispiel I) wurden bei 35-40 ° C unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 34 ml Ameisensäure und 8 ml (80 mmol) H₂O₂ (35 %) innerhalb 80 min getropft (exotherme Reaktion). Nach Rühren über Nacht wurde die Ameisensäure unter vermindertem Druck abgezogen (40 ° C/20 Torr). Das zurückgebliebene orangefarbene Öl wurde mit 200 ml 7%iger Schwefelsäure versetzt und destilliert. Das Produkt wurde mit insgesamt 800 ml Wasser überdestilliert, wobei das Wasser konstant nachdosiert wurde. Das Produkt schied sich zum Teil als Feststoff im Kühler ab und wurde durch kurzzeitiges Aufwärmen in die Vorlage überführt. Das wäßrige Destillat wurde mit einer gesättigten Natriumcarbonatlösung neutralisiert und ausgeethert. Die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wurde eingeeengt, wobei das Produkt kristallisierte. Man erhielt 5,6 g (62 %) des Indanons in Form farbloser Nadeln.

2. 2,4,7-Trimethylinden

Eine Lösung von 5,5 g (34,3 mmol) des Indanons in 100 ml Diethylether wurde langsam mit 20 ml (60 mmol) einer 3M Lösung von Methylmagnesiumbromid in Diethylether versetzt, so daß das Lösemittel leicht siedet. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wurde die weiße Suspension über Nacht gerührt. Die Mischung wurde auf HCl-saures Eis gegossen und mit Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösemittel vollständig abgezogen. Der Feststoff wurde in 170 ml Toluol suspendiert, mit 0,65 g (3,14 mmol) p-Toluolsulfonsäure versetzt und 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Zusetzen von Wasser wurde die organische Phase isoliert, über Natriumsulfat getrocknet und vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde an 350 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Hexan/Methylenchlorid 10:1 wurden 3,0 g (60 %) 2,4,7-Trimethylinden eluiert (weißer Feststoff).

3. 1,2-Bis{1-(2,4,7-trimethylindenyl)}ethan

Eine Lösung von 1,7 g (10,5 mmol) 2,4,7-Trimethylinden in 50 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 4,2 ml (10,5 mmol) einer 2,5 M Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt und 1 h bei 40 ° C gerührt. Bei -78 ° C wurden 0,98 g (5,25 mmol) Dibrommethan zugegeben. Die Mischung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, auf salzsaures Eiswasser gegossen (pH 2) und mit Diethylether extrahiert. Die Etherphase wurde mit NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen des Etherextraktes kristallisierten 350 mg des Produktes in Form eines farblosen Kristallpulvers (2 Isomere). Bei der Chromatographie der Mutterlauge an Kieselgel 60 mit Hexan/Methylenchlorid (10:1) konnten 430 mg unverbrauchtes 2,4,7-Trimethylinden sowie weitere 50 mg des Produktes gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug 22 %.

4. rac-[1,2-Ethandiylbis{1-(2,4,7-trimethylindenyl)}]zirkondichlorid

Eine Lösung von 400 mg (1,16 mmol) des Chelatliganden in 60 ml Diethylether wurde bei Raumtemperatur mit 1,4 ml (3,5 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt, wobei eine Rotorangefärbung einsetzte. Nach 2-3 h Rühren bei Raumtemperatur wurden 20 ml Hexan zugesetzt. Der Niederschlag wurde

EP 0 537 686 A1

durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert, mit Hexan gewaschen und 3-4 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Dilithiosalz wurde anschließend bei -78°C zu einer Suspension von 240 mg (1,03 mmol) Zirkontetrachlorid in 15 ml Methylenchlorid gegeben. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die orange Suspension über eine G4-Fritte filtriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt. Man erhielt 120 mg (24 %) des Komplexes als oranges Pulver. $^1\text{H-NMR}$ des Racemats (CDCl_3): 6,8-7,1 (m, 4, Arom.-H), 6,30 (s, 2, β -H), 3,3-3,5 (m, 4, C_2H_4), 2,60 (s, 6, CH_3), 2,27 (s, 6, CH_3), 1,57 (s, 6, CH_3).

III. rac-[Dimethylsilylbis{1-(3,4,7-trimethylindenyl)}]zirkondichlorid

1. 3,4,7-Trimethylinden

Zu einer Lösung von 8,6 g (975 mmol) Natrium in 200 ml Methanol wurde bei 0°C innerhalb 1 h eine Mischung aus 12 g (150 mmol) Methylcyclopentadien und 17,1 g (150 mmol) 2,5-Hexandion getropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die dunkelrote Mischung auf Eiswasser gegossen und ausgeethert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösemittel abgezogen und das verbleibende Öl an 600 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel konnten dicht aufeinanderfolgend zunächst 3,2 g (13 %) 3,4,7-Trimethylinden und anschließend 1,5 g (6 %) 2,4,7-Trimethylinden eluiert werden. Die anschließende Umkristallisation aus Hexan lieferte die reinen Produkte.

2. Bis{1-(3,4,7-trimethylindenyl)}dimethylsilan

Eine Lösung von 3,2 g (20,2 mmol) 3,4,7-Trimethylinden in 40 ml THF wurde bei 0°C mit 8,1 ml (20,2 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt, noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1,3 g (10,1 mmol) Dimethyldichlorsilan in 10 ml THF gegeben. Die rote Suspension rührte 17 h bei Raumtemperatur und wurde noch weitere 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde auf Eis gegossen und ausgeethert. Die Ether-Extrakte wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Die Umkristallisation aus Hexan lieferte 1,4 g (37 %) des Produktes in Form beigefarbener Kristalle (Isomere).

3. rac-[Dimethylsilylbis{1-(3,4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid

Eine Lösung von 1,4 g (3,8 mmol) des Ligandsystems in 25 ml Diethylether wurde bei 0°C mit 3,4 ml (8,4 mmol) einer 2,5 M Butyllithiumlösung in Hexan versetzt. Nach 2-3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde auf 15 ml eingengt und der Niederschlag über eine G4-Fritte filtriert. Nach dem Waschen mit Hexan wurde dieser im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das hellbeige Dilithiosalz wurde bei -78°C zu 800 mg (3,5 mmol) Zirkontetrachlorid in 20 ml Methylenchlorid gegeben. Die Mischung wurde innerhalb 3-4 h auf Raumtemperatur erwärmt und über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde mit 20 ml Hexan versetzt und auf ein Volumen von 10 ml eingengt. Bei -35°C kristallisierten 500 mg des Komplexes (reines Racemat). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,6-6,9 (m, 4, Arom.-H), 5,75 (s, 2, α -H), 2,50 (s, 6, CH_3), 2,45 (s, 6, CH_3), 2,40 (s, 6, CH_3), 1,07 (s, 6, Si-CH_3).

IV. rac-[1,2-Ethandiylbis{1-(4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid

1. 1,2-Bis(4,7-dimethylindenyl)ethan

Zu 6,19 g (42,9 mmol) 4,7-Dimethylinden in 150 ml THF wurden unter Ar-Atmosphäre 27 ml (43,2 mmol) einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur zugetropft und 1,5 h bei 60°C gerührt. Es wurde auf -78°C gekühlt und 1,86 ml (21,5 mmol) 1,2-Dibromethan zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 2 n wäßrige HCl gegossen, die organische Phase abgetrennt und nacheinander mit gesättigter wäßriger NaHCO_3 -, NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck zurückbleibende Öl wurde in Hexan aufgenommen und der entstandene Niederschlag abgetrennt. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 4,2 g (62 %) Produkt erhalten.

EP 0 537 686 A1

2. rac-[1,2-Ethandiylobis{1-(4,7-dimethyl-indenyl)}]zirkondichlorid

2,14 g (6,8 mmol) des Ligandensystems wurden in 80 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur und unter magnetischem Rühren innerhalb von 15 min 8,7 ml (13,9 mmol) einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan zugetropft und 1 h bei 50 °C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen um überschüssiges Butyllithium zu entfernen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Dilithiosalz gelöst in 100 ml THF und 2,65 g (7,1 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ gelöst in 100 ml THF simultan zu 50 ml THF im Verlauf von 1 h getropft. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde zur Verfestigung mit n-Pentan verrührt und aus Toluol bei -35 °C kristallisiert. Man erhielt 1,9 g (59 %) des Komplexes als Mischung der racemischen und der meso-Form im Verhältnis 3:1. Das reine Racemat konnte durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ des Racemats (CDCl_3): 6,80 (d,2, β -H), 6,70-7,00 (m,4,arom.-H), 6,30 (2,d, α -H), 3,50-4,30 (m,4,2 CH_2), 2,73 (s,3, CH_3), 2,30 (s,3, CH_3).

V. rac-[1,2-Ethandiylobis{1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)}]zirkondichlorid

1,47 g (3,1 mmol) CH_2CH_2 (4,7-Me₂-Ind)₂ ZrCl_2 wurden in 70 ml Methylenchlorid gelöst, mit 100 mg PtO_2 versetzt und 24 h bei Raumtemperatur und 100 bar Überdruck hydriert. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan/Toluol umkristallisiert. Man erhielt 1,0 g (67 %) gelber Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ des Racemats (CDCl_3): 6,60 (d,2, β -H), 5,85 (2,d, α -H), 2,30-3,30 (m,16, CH_2 und CH), 1,45 (d,3, CH_3), 1,35 (d,3, CH_3).

VI. rac-[1,2-Butandiylobis{1-(4,7-dimethyl-indenyl)}]zirkondichlorid

1. 1,2-Bis(4,7-dimethylindenyl)butan

Zu 11,8 g (82 mmol) 4,7-Dimethylinden in 200 ml THF und unter Ar-Atmosphäre wurden 52 ml (83,2 mmol) einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur zugetropft und 1 h bei 60 °C gerührt. Es wurde auf -78 °C gekühlt, 5 ml (40 mmol) 1,2-Dibrombutan zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 2n wässrige HCl gegossen, die organische Phase abgetrennt, nacheinander mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -, NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck zurückbleibende Öl wurde an 350 g Kieselgel (Hexan) chromatographiert. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurden 1,4 g (10 %) Produkt erhalten.

2. rac-[1,2-Butandiylobis{1-(4,7-dimethyl-indenyl)}]zirkondichlorid

1,4 g (4 mmol) des Ligandensystems wurden in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur und magn. Rühren innerhalb von 15 min 5,1 ml (18,2 mmol) einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan zugetropft und 1,5 h bei 60 °C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan gewaschen um überschüssiges Butyllithium zu entfernen. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Dilithiosalz im Verlauf von 50 min portionsweise zu 1,55 g (4,1 mmol) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ in 100 ml THF gegeben und 3,5 h weitergerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde mit Toluol/Hexan extrahiert, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde zur Verfestigung mit n-Pentan verrührt und aus Toluol bei -35 °C kristallisiert. Man erhielt 0,72 g (35 %) des Komplexes als Mischung der racemischen und der meso-Form. Das reine Racemat konnte durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan erhalten werden. $^1\text{H-NMR}$ des Racemats (CDCl_3): 6,80 (d,2, β -H), 6,70-7,00 (m,4,arom.-H), 6,25 (2,d, α -H), 3,50-4,30 (m,5,2 CH_2 und -CH), 2,70 (s,3, CH_3), 2,35 (s,3, CH_3), 1,1 (t,3, CH_3).

Polymerisationsbeispiele

Beispiel 1

Ein trockener 16-dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm³ toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

EP 0 537 686 A1

Parallel dazu wurden 9,9 mg (0,02 mmol) rac-Dimethylsilyl (4,7-dimethyl-1-indenyl)₂ zirkondichlorid in 15 cm³ toluolischer Methylaluminloxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben, durch Wärmezufuhr auf 70 °C aufgeheizt (10 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 70 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des überschüssigen Monomeren. Es wurden 1,39 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 140,4 kg PP/g Metallocen x h.
VZ = 20 cm³/g, M_w = 12500 g/mol, M_w/M_n = 2,1, Schmp. = 128 °C, SD = 500 g/dm³, II = 90 %.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde bei 50 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 0,65 kg Polypropylen, entsprechend 65,7 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 30 cm³/g, M_w = 14500 g/mol, M_w/M_n = 2,1, Schmp. = 134 °C, SD = 422 g/dm³, II = 95 %.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit der doppelten Metallocenmenge bei 30 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 0,28 kg Polypropylen, entsprechend 14,9 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 40 cm³/g, M_w = 16000 g/mol, M_w/M_n = 2,3, Schmp. = 139 °C.

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, vor Zugabe des flüssigen Propylens wurden jedoch 5 Ndm³ Wasserstoff in den Reaktor gegeben, die Metalloceneinwaage betrug 10,6 mg. Es wurden 2,52 kg Polymer, entsprechend 237,7 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 21 cm³/g, M_w = 13100 g/mol, M_w/M_n = 1,9, Schmp. = 131 °C.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocen wurden jedoch 14,7 mg (0,031 mmol) rac-Ethylen(4,7-dimethyl-1-indenyl)₂ zirkondichlorid eingesetzt. Es wurden 2,92 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 198,6 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 18 cm³/g, M_w = 8400 g/mol, M_w/M_n = 2,1, Schmp. = 124 °C, SD = 411 g/dm³, II = 90 %.

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde bei 50 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 1,38 kg Polymer, entsprechend 93,9 kg PP/g Metallocen x h erhalten.
VZ = 17 cm³/g, M_w = 8100 g/mol, M_w/M_n = 2,0, Schmp. = 130 °C, SD = 453 g/dm³.

Beispiel 7

Beispiel 5 wurde bei 30 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 0,37 kg Polymer, entsprechend 25,2 kg PP/g Metallocen x h erhalten.
VZ = 40 cm³/g, M_w = 32000 g/mol, M_w/M_n = 2,7, Schmp. = 150 °C, SD = 347 g/dm³, II = 94 %.

Beispiel 8

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocen wurden jedoch 14,5 mg rac-Ethylen(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)₂ zirkondichlorid verwendet. Es wurden 1,37 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 94,5 kg PP/g Metallocen x h erhalten.
VZ = 23 cm³/g, M_w = 12300 g/mol, M_w/M_n = 2,3, Schmp. = 121 °C, Glasstufe Tg bei -25 °C.

Beispiel 9

Beispiel 8 wurde mit 15,0 mg des Metallocens bei 50 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 0,60 kg Polymer, entsprechend 40,0 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 35 cm³/g, M_w = 24500 g/mol, M_w/M_n = 2,4, Schmp. = 116 °C, Glasstufe Tg bei -22 °C.

EP 0 537 686 A1

Beispiel 10

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocen wurden jedoch 15,0 mg rac-Ethylethylen(4,7-dimethyl-1-indenyl)₂ zirkondichlorid verwendet.

- 5 Es wurden 1,45 kg Polymer, entsprechend 96,7 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 16 cm³/g, M_w = 7700 g/mol, M_w/M_n = 1,8, Schmp. = 129 °C.

Beispiel 11

- 10 Beispiel 10 wurde bei 50 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 0,65 kg Polymer, entsprechend 43,3 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 17 cm³/g, Schmp. = 134 °C.

Beispiel 12

- 15 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocen wurden jedoch 15,2 mg rac-Ethylen(2,4,7-trimethyl-1-indenyl)₂ zirkondichlorid eingesetzt.
Es wurden 1,49 kg Polymer, entsprechend 98,0 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
VZ = 44 cm³/g, M_w = 30600 g/mol, M_w/M_n = 2,3, Schmp. = 145 °C.

Beispiel 13

- 20 Beispiel 12 wurde bei 50 °C Polymerisationstemperatur wiederholt. Es wurden 0,41 kg Polymer, entsprechend 27,0 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.
25 VZ = 70 cm³/g, M_w = 61100 g/mol, M_w/M_n = 2,5, Schmp. = 152 °C.

Beispiele 14 bis 18

- 30 In einem mit Stickstoff gespülten, trockenen 1,5-dm³-Reaktor wurden 0,75 dm³ eines Kohlenwasserstoff-schnitts (Sdp. 100-120 °C) vorgelegt und unter Rühren mit 3,75 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (entsprechend 5 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 20) versetzt.
0,125 mg Metallocen (Tabelle 1) wurden in 1,25 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung (1,66 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Der Reaktor wurde auf 70 °C aufgeheizt, und es wurden unter Rühren 5 bar Ethylen aufgedrückt. Die Metallocenlösung wurde durch eine Druckschleuse
35 zugegeben, der Reaktordruck durch ständige Zufuhr von Ethylengas konstant bei 5 bar und die Temperatur durch Thermostatisierung konstant bei 70 °C gehalten.
Nach einer Stunde Polymerisationszeit unter Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von 5 ml Isopropanol gestoppt, der Reaktor entleert, das Polymerisat abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ergebnisse siehe Tabelle 1.

40

45

50

55

EP 0 537 686 A1

Tabelle 1

Ethylenpolymerisationen

Bsp.	Metallocen	Ausbeute PE (g)	VZ (cm ³ /g)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
14	Me ₂ Si(3,4,7-Me ₃ Ind) ₂ ZrCl ₂	56	500	326 000	2,4
15	Ethylethylen(4,7-Me ₂ Ind) ₂ ZrCl ₂	39	599	470 000	2,5
16	Ethylen(4,7-Me ₂ Ind) ₂ ZrCl ₂	35	910	610 000	2,3
17	Me ₂ Si(4,7-Me ₂ Ind) ₂ ZrCl ₂	38	505	344 000	2,1
18	Ethylen(2,4,7-Me ₃ Ind) ₂ ZrCl ₂	35	480	310 000	2,3

Es bedeuten: Me = Methyl, Ind = Indenyl, PE = Polyethylen

55 Beispiel 19

Beispiel 1 wurde wiederholt, während der Polymerisation wurden jedoch kontinuierlich 50 g Ethylen zudosiert. Es wurden 1,44 kg C₂/C₃-Copolymer, entsprechend einer Metallocenaktivität von 145,5 kg

EP 0 537 686 A1

Copolymer/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 30 cm³/g, M_w = 15600, M_w/M_n = 2,2, Schmp. 122 °C.

Ethylengehalt 3,1 %, laut ¹³C-NMR isolierter Einbau der Ethylenbausteine. Durch Ethylen als Comonomer kann der Schmelzpunkt abgesenkt werden.

5

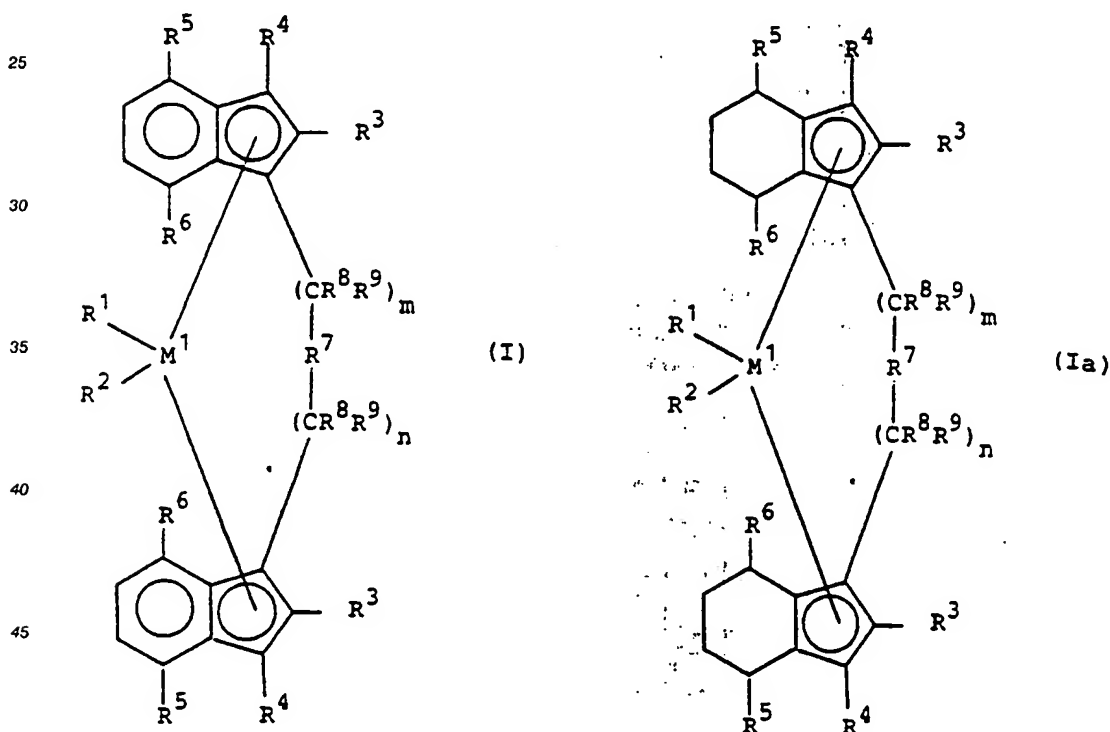
Beispiel 20

Beispiel 1 wurde wiederholt, in den Reaktor wurden jedoch zusätzlich vor Zugabe des Propylens 16 Ndm³ Wasserstoff eindosiert. Es wurden 1,50 kg Polypropylen, entsprechend einer Metallocenaktivität von 10 151,5 kg Polymer/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 15 cm³/g, M_w = 9300 g/mol, M_w/M_n = 2,0, Schmp. = 132 °C, SD = 520 g/dm³, II = 92 %.

Patentansprüche

- 15 1. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel R^a-CH = CH-R^b, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines 20 Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Kokatalysator gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I oder Ia ist,



50

worin

M¹

R¹ und R²

55

R³ und R⁴

ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems ist,

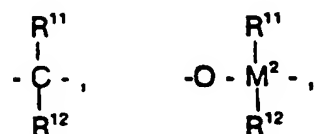
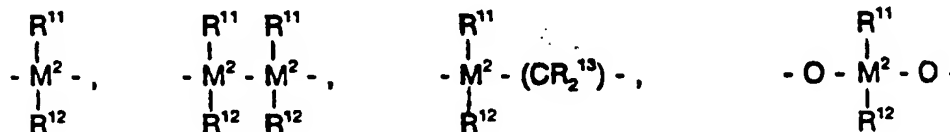
gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, einen -NR₂¹⁰.

EP 0 537 686 A1

-SR¹⁰, -OSiR₃¹⁰, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest bedeuten, worin R¹⁰ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe ist,
 R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und die für R³ und R⁴ genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sind,

R⁷



=BR¹¹, =AIR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P-(O)R¹¹ ist,

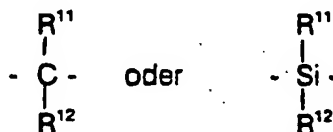
wobei

R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M² Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben und m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I oder Ia M¹ Zr oder Hf, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und (C₁-C₃)-Alkyl oder Chlor, R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und (C₁-C₄)-Alkyl, das halogeniert sein kann, R⁷ einen Rest

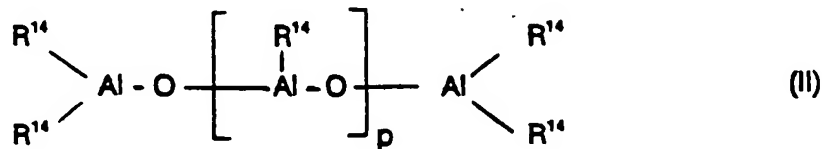


und m plus n null oder 1 bedeuten.

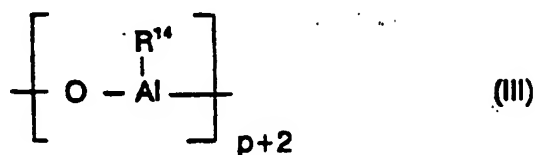
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I oder Ia die Substituenten R⁵ und R⁶ gleich sind.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen der Formel I oder Ia rac-[Dimethylsilylbis{1-(4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid, rac-[1,2-Ethandiylobis{1-(2-methyl-4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid, rac-[Dimethylsilylbis{1-(3,4,7-trimethylindenyl)}]zirkondichlorid, rac-[1,2-Ethandiylobis{1-(4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid, rac-[1,2-Ethandiylobis{1-(4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindenyl)}]zirkondichlorid oder rac-[1,2-Butandiylobis{1-(4,7-dimethylindenyl)}]zirkondichlorid verwendet wird.

EP 0 537 686 A1

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Cokatalysator ein Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ verwendet wird,

wobei in den Formeln (II) und (III) die Reste R^{14} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Cokatalysator Methylaluminoxan verwendet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen der Formel I oder Ia vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel II und/oder III voraktiviert wird.
8. Verwendung eines Metallocens der Formel I oder Ia gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 als Katalysator bei der Olefinpolymerisation.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 7477

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
X	EP-A-0 363 029 (MITSUI) * Seite 11, Zeile 28 - Zeile 29 * * Anspruch 1 * -----	1-8	C08F10/00 C08F4/602
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 JANUAR 1993	Erfinder DE ROECK R.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.